

1/19/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000610861

WPI Acc No: 1968-42443P/196800

Application of road surfacing material - which comprises polymerisable monomer mixed with building aggregate

Patent Assignee: ROHM & HAAS GMBH (ROHM)

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week GB 983826 Α 19650217 196800 Α DE 1253629 196801 NL 143245 В 19740916 197441

Priority Applications (No Type Date): DE R34442 A 19630213; DE R32934 A

19620616; DE R33105 A 19620710 Abstract (Basic): GB 983826 A

A process for applying a surface to a sub-surface suitable, for example, in the making or repair of roads, airport runways, floors and the like, in which a monomeric polymerisable liquid is mixed with an aggregate building material and a particulate solid polymer, swellable or soluble in the said monomeric liquid, to form a pourable and spreadable composition which is applied to the sub-surface before the polymer particles are swelled through by or dissolved in the monomeric liquid, the composition being thereafter hardened under the influence of a polymerisation accelerator. The monomeric polymerisable liquid is pref. methyl methacrylate or a mixt. of monomers the major part of which is methyl methacrylate, in which case the particulate solid polymer may be polystyrene, polyvinyl chloride or polyvinyl acetate.

Title Terms: APPLY; ROAD; SURFACE; MATERIAL; COMPRISE; POLYMERISE; MONOMER; MIX; BUILD; AGGREGATE

Derwent Class: A32; A93; G02

International Patent Class (Additional): C08F-025/00; C09D-003/48

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog@ File 351): (c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

Q1997-2005 Dialog, a Thomson business - Version 2.5

PATENTSCHRIFT 1 253 629

Deutsche Kl.: 80 b - 17/01

Nummer:

1 253 629

Aktenzeichen:

R 32934 VI b/80 b

2. November 1967

Anmeldetag:

16. Juni 1962

Auslegetag:

Ausgabetag:

9. Mai 1968

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

1

Bekanntlich werden Fahrbahndecken für Straßen und Flugstart- und -landebahnen zum überwiegenden Teil aus Beton unter Verwendung von Zement als hydraulischem Bindemittel hergestellt. Daneben ist die Verwendung anderer Mittel zum Binden kleinstückiger Straßenbaustücke bekannt. Granitsplitt, Mischungen aus Kies und Sand u. dgl. werden mit Hilfe von Goudron, Teer oder Bitumen zu einer festen Straßendecke verarbeitet. Auch flockige, aus einer wäßrigen Dispersion ausgefällte Kautschukniederschläge werden 10 zum Binden feinstückigen Straßenbaumaterials benutzt. Weiterhin ist vorgeschlagen worden, Kunststoffdispersionen oder mit Weichmachern versetzte Polymerisate oder auch vorkondensierte Kunstharze als Bindemittel für den genannten Zweck zu verwenden, ohne daß die 15 zuletzt angeführten Verfahren bisher größere praktische Bedeutung gewonnen haben. Auf ein weiteres hereits vorgeschlagenes Mittel zum Überziehen und Ausbessern von Oberflächen hydraulisch abgebundener Baustoffe wird noch einzugehen sein.

Die Nachteile, die Straßendecken der gebräuchlichen Art anhaften, sind bekannt. Fahrbahndecken aus Beton auf der Basis eines hydraulischen Bindemittels müssen, um einer durch Kontraktion bedingten Rißbildung entgegenzuwirken, durch Fugen unterbrochen 25 werden. Bei der Beanspruchung solcher Straßen durch Befahren verdichtet sich der Untergrund, wobei sich unter der Decke hohle Stellen bilden können, die zu Brüchen des Betons, meist von den Fugen ausgehend. führen. Schwankungen der Feuchtigkeit und die Aus- 30 wirkungen von Kälte und Wärme sowie das Streuen von Salzen zur Vermeidung von Glatteis führen zusätzlich zu Korrosionsschäden. — Beim Binden des stückigen Baumaterials mit Hilfe von Bitumen u. dgl. änderungen des Untergrundes bis zu einem gewissen Grade folgen, jedoch sind solche Straßendecken gegen Temperaturschwankungen anfällig. Die Viskosität der genannten, die Kohäsion sichernden Bindemittel ändert sich bekanntlich stark mit der Temperatur. -Man hat sich bisher damit abfinden müssen, daß Reparaturen stark befährener Straßen in gewissen Zeiträumen unvermeidlich sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, das sowohl der raschen Ausbesserung 45 beschädigter Straßendecken dient als auch zur Herstellung von Fahr- und Rollbahnen geeignet ist. Es besteht grundsätzlich darin, körnige Gesteinmassen, wie Splitt, Kies, Sand u. ä., mit Hilfe polymerisierenden Methacrylsäuremethylesters zu einer betonähnlichen 50 Masse zu verfestigen. Als erfinderisch wird dabei geltend gemacht, daß dem Gesteinsmaterial ein in

Verfahren zur Herstellung und Ausbesserung von Straßendecken

Patentiert für:

Röhm & Haas G. m. b. H., Darmstadt, Mainzer Str. 42

Als Erfinder benannt:

Franz Götz, Darmstadt-Eberstadt: Hans-Jürgen Peschke, Darmstadt

20 Methacrylsäuremethylester quellbares oder lösliches Polymerisat, insbesondere Polymethylmethacrylat, in feinverteilter Form zugesetzt und die Masse verarbeitet wird, ehe die Polymerisatteilchen vom Monomeren homogen durchgequollen oder in diesem gelöst sind. Man geht dabei entweder so vor, daß der Polymeriatanteil in feinverteilter Form, z. B. als Perlpolymerisat. in das Monomere eingebracht und danach mit dem Straßenbaumaterial vermischt wird oder daß man zunächst das stückige Straßenbaumaterial mit dem Polymerisat mischt und zu dem erhaltenen Feststoffgemenge die polymerisierbare monomere Flüssigkeit hinzugibt. In beiden Fällen erfolgt die Verarbeitung des erhaltenen »Kunststoffmörtels«, ehe die Polymerisatteilchen vom Monomeren homogen durchgequollen ist die Straßendecke zwar elastischer und kann Niveau- 35 oder gar in diesem aufgelöst sind. Wenn auch grundsätzlich alle in Methacrylsäuremethylester quellbaren oder löslichen Polymerisate, z. B. Polystrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat u. dgl., für die Durchführung des neuen Verfahrens brauchbar sind, hat sich die Verwendung von Polymethylmethacrylat oder von zum überwiegenden Teil aus Methylmethacrylat aufgebauten Mischpolymerisaten als vorteilhaft erwiesen. Die Erhärtung des genannten Kunststoffmörtels erfolgt in an sich bekannter Weise unter Einwirkung eines hei normaler Temperatur wirksamen Beschleunigers bzw. Beschleunigersystems. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei die aus einer Per-Verbindung und aus einem tertiaren Amin aufgebauten Redoxsysteme, wie sie z. B. in der deutschen Patentschrift 975 072 beschrieben sind, erwiesen. Bei der beschriebenen Technik der Herstellung der erfindungsgemäßen Kunststoffmörtel hielet sich an, die Per-Verbindung dem Gemisch der

Feststoffkomponenten (mineralische Straßenbaustoffe .- Polymerisat) einzuverleiben und die reduzierende Komponente im monomeren Methacrylsäuremethylester aufzulösen.

Nach einem älteren, bereits erwähnten Vorschlag 5 werden anorganische Feststoffe, wie Sand, Kies u. dgl., mit der Lösung von Polymethylmethacrylat in monomerem Methylmethacrylat und mit einer geringen Menge Wachs oder Paraffin vermengt. Mit dem Gemisch wird die Oberstäche eines hydraulisch abgebun- 10 denen Baustoffes, z. B. Beton oder Naturgestein, überzogen. Die Erhärtung der Masse erfolgt unter Einwirkung eines organischen Peroxydes und eines tertiären Amins. — Das früher vorgeschlagene Verfahren unterscheidet sich vom Gegenstand dieser Anmeldung 15 also darin, daß im ersten Fall die Straßenbaustoffe mit einem in Polymerisation befindlichen »Kunststoffsirups vermengt werden, während nach dem neuen Verfahren die Verarbeitung des Kunststoffmörtels zu einem Zeitpunkt erfolgt, in dem Polymerisat und 20 Monomeres praktisch »nebeneinander« in der zur Straßenbahndecke u. dgl. erhärtenden Masse vorliegen. Obwohl die ungewöhnlich großen Schwierigkeiten, mit einer aus einem »Kunststoffkleber« und Gesteinsmaterial bestehenden Masse umgehen zu können, auf 25 der Hand liegen, schien die Notwendigkeit, diesen Nachteil in Kauf nehmen zu müssen, aus folgendem Grund unumgänglich zu sein: Aufgabe des durch Polymerisation erhärtenden Monomeren ist das Verbinden der körnigen Gesteinsteile zu einer Straßen- 30 decke od. ä. hoher mechanischer Festigkeit einerseits und die Schaffung einer festen Haftung dieses Körpers auf der beschichteten Obersläche andererseits. Um die Viskosität des flüssigen Monomeren zu erhöhen und damit das rasche Durchsickern durch das zu verbin- 35 dende Gesteinsmaterial zu verhindern, wird nach dem älteren Vorschlag das Monomere entweder anpolymerisiert, oder es wird in ihm Polymerisat aufgelöst. Bei beiden wahlweise vorgeschriebenen Methoden entsteht bekanntlich eine homogene Lösung. Zur 40 Erzielung des festen Verbunds erschien es unerläßlich, daß die zwischen den Gesteinsteilehen befindliche dünne Kunststoffschicht in sich homogen sei, um der Strußenbeschichtung jene Festigkeit zu verleihen, die z. B. der rollende Verkehr auf einer Autobahn verlangt. 45

Die das erfindungsgemäße Verfahren kennzeichnende Mallnahme, nämlich den »Kunststoffmörtel« zu verarbeiten, ehe die Polymerisatteilchen vom Monomeren homogen durchgequollen oder in diesem aufgelöst sind, ließ die Entstehung des geforderten festen Ver- 50 bands nicht erwarten. Mit dieser Maßnahme sind die Vorteile verbunden, daß man nicht wie gemäß dem älteren Vorschlag mit einem »Kleber« arbeiten muß. d. h. daß die Handhabung des Mörtels, und zwar besonders bei maschinellem Auftragen, einfacher ist 55 und daß weiterhin der Kunststoffanteil und damit die Kosten des Mörtels geringer gehalten werden können als im Fall des älteren Vorschlags. — Es muß als überraschend bezeichnet werden, daß einerseits der sich lediglich an der Oberfläche des Kunststoffteilchens 60 abspielende Lösevorgang ausreicht, um das Durchsickern des Monomeren durch das Gesteinsmaterial zu verhindern, und andererseits trotz der Inhomogenität der Kunststoffphase eine für alle praktischen der Gesteinsteile untereinander erzielt wird. - Es verdient hervorgehoben zu werden, daß nach dem erfindungsgemäßen Vorgehen die zu überziehende

poröse Oberfläche in einem ausreichenden Maße vom Monomeren benetzt wird und nach beendeter Polymerisation eine feste Verankerung zwischen Straßenbaudecke und dem Untergrund bewirkt wird.

Zur Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird weiterhin ausgeführt: Das Verhältnis, in dem Methylmethacrylat und Polymerisat zur Anwendung kommen, wird im allgemeinen zwischen 5:1 und 1:1 betragen. Für die Ausbildung einer festen. durch eine Polymerisatschicht vermittelten Bindung der Gesteinsteile ist eine erst nach dem Aufbringen der Masse auf den Straßenuntergrund bzw. auf die auszubessernde Stelle der Fahrbahndecke vor sich gehende teilweise Quellung des Polymerisats im Monomeren anzustreben. Die Viskosität, d. h. der Polymerisationsgrad des Polymerisats, muß auf dieses Erfordernis abgestellt sein; weil der Quellungsvorgang vor Erhärtung der Masse in einem bestimmten Maße abgelaufen sein muß, verbietet sich die Verwendung von ausschließlich hochpolymerem Material, z. B. die alleinige Verwendung von nach dem Blockpolymerisationsverfahren hergestelltem und mechanisch zerkleinertem Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht etwa 1000000 bis 5000000), jedoch ist eine anteilige Mitverwendung eines solchen Polymerisats neben einer mindestens gleichen oder größeren Menge an niedrigviskosem Polymerisat, z. B. von als Suspensionspolymerisat hergestelltem Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht etwa 100000 bis 200000), möglich. Die Verarbeitbarkeit bzw. das Fließverhalten der erfindungsgemäßen Mischung kann weiterhin dadurch abgewandelt werden, daß das Polymerisat in unterschiedlichen Korngrößen zur Anwendung kommt.

Eine weitere, eine erhebliche Verbesserung des neuen Verfahrens bedingende Maßnahme besteht darin, in die zu erhärtende Masse ein in Wasser schwerbis unlösliches, pulverförmiges, mineralisches Produkt. wie Kreide, Gips oder Kaolin, einzubringen. Dieses Vorgehen bewirkt einmal eine verbesserte Haftfestigkeit zwischen dem Kunstharzbinder und dem Gesteinsmaterial und damit eine erhöhte Haltbarkeit der erlindungsgemäß hergestellten Fahrbahndecken. Zum anderen hat sich gezeigt, daß diese im Betonstraßenbau bisher nicht ühlichen Zusätze an der Oberstäche die Ausbildung einer hautartigen Schicht bewirken, die den Zutritt des Luftsauerstoffs zu der in Polymerisation befindlichen Kunstharzkomponente verhindert. Sauerstoff wirkt bekanntlich polymerisationshemmend, so daß die Abbindezeit bei Verwendung solcher shauthildendere Zuschläge abgekürzt wird. — Die Fließfähigkeit und damit die Verarbeitbarkeit des erfindungsgemäßen Gemisches wird weiterhin verbessert, wenn an Stelle von z. B. gewöhnlicher Kreide bzw. gewöhnlichem Gips oder Kaolin eine sogenannte shydrophobiertes Kreide od. dgl. verwendet wird. Für die Ausbildung eines festen Verbandes zwischen den Gesteinsteilchen ist deren Benetzung mit Methylmethacrylat ebenso bedeutungsvoll wie die Benetzung des pulverförmigen Zuschlags mit dem Monomeren. Durch Aufbringung einer dünnen Schicht von z. B. Zinkstearat auf das mineralische Pulver wird die Grenzflächenspannung zwischen diesem und dem Monomeren erniedrigt, so daß eine vollständige Benetzung des pulverförmigen »Füllstoffs» eintritt. — Belastungen ausreichende Festigkeit der Verbindung 65 Pulverförmige Zusatzstoffe der genannten Art können in unterschiedlicher Menge mitverwendet werden. Bereits bei Zusätzen von z. B. 1% einer *hydrophobierten. Kreide wird eine feststellbare Änderung im Fließverhalten der Masse beobachtet. Der Verwendung großer Mengen, von z. B. über 20%, ist aus Kostengründen eine Grenze gesetzt.

Aus der Technik der Verklebung mit Hilfe von in Polymerisation befindlichen Kunststoffmassen ist die Erhöhung der Haftfestigkeit solcher Kleber durch den Einbau polarer Gruppen bekannt. Die Mitverwendung von z. B. Acryl- oder Methacrylsaure oder einem Amid dieser ungesättigten Säuren gehört deshalb auf dem Klebegebiet zum Stand der Technik. Die gleiche 10 wird mit einem Flüssigkeitsgemisch, bestehend aus Maßnahme hat sich auch bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bewährt, wobei außer den eben genannten Comonomeren die Mitverwendung von Glykolmonoacrylat oder -methacrylat vorteilhaft ist. Mit der Erhöhung der Haftfähigkeit ist jedoch 15 beim Einbringen solcher hydrophiler Substanzen eine Zunahme der Wasserempfindlichkeit verbunden, so daß sich der Zusatz solcher Stoffe nur in geringen Mengen, von z. B. unter $3^{\circ}/_{\circ}$, empfiehlt.

Von den aus der Polymerisationstechnik bekannten 20 Maßnahmen, die Eigenschaften der herzustellenden Kunststoffe zu variieren, können bei dem vorliegenden Verfahren zwei, und zwar einzeln oder auch gleichzeitig, angewendet werden. Durch die Mitverwendung solcher monomeren Verbindungen, die mindestens 25 zwei Kohlenstoffdoppelbindungen im Molekül aufweisen, entstehen vernetzte Polymerisate, die sich gegenüber den nicht vernetzten Produkten durch größere Härte, aber auch durch erhöhte Sprödigkeit. auszeichnen. Als Monomere dieser Art, die ebenso 30 wie die hydrophilen Stoffe in geringer Menge, von z. B. 0,01 bis 0,5%, mitverwendet werden, seien Divinylbenzol, Triallylcyanurat, Glykoldimethacrylat und Methacrylsäurevinylester beispielhaft genannt. - -Die in gewisser Hinsicht gegenteilige Wirkung ist mit 35 dem Zusatz sogenannter Weichmacher verbunden. Als Beispiel solcher Stoffe seien Phthalsäure- und Phosphorsäureester genannt. Weichmacher können in Mengen von z. B. 0,5 bis 2,5%, bezogen auf die Gesamtmenge der durch Polymerisation zu verfesti- 40 genden Masse, zugesetzt werden.

Eine weitere Verbesserung hinsichtlich Verarbeitbarkeit und Festigkeit der Verbindung der Gesteinsteile untereinander wird mit dem Auflösen geringer. z. B. 0,1 bis 2,5% (bezogen auf die Gesamtmasse) 45 ausmachender Mengen eines chlorhaltigen Wachses erzielt.

Als besonders nützlich hat sich bei dem neuen Verfahren das beim Bau von Teerstraßen übliche Vorgehen, nämlich das Aufbringen von Splitt u. dgl. auf 50 die noch nicht erhärtete Obersläche, bewährt. Der Nutzen dieser Maßnahme kann darin gesehen werden. daß durch eine solche Beschichtung durch die in die noche weiche Masse einsinkenden Splitteilchen die sich ausbildende harte Oberfläche an sehr vielen Stellen 55 unterbrochen wird und bei der Aushärtung auftretende Spannungen ausgeglichen werden.

Für die Bedeutung des neuen Verfahrens war es von großem Wert, daß die Verarbeitung grundsätzlich mit Hille der vom Straßenbau her bekannten Maßnahmen 60 durchgeführt werden kann. Ebenso wie bei der Herstellung von Beton das gute Durchmischen der Gesteinsmengen mit Zement und Wasser als selbstverständlich gilt, ist die Beachtung der gleichen Sorgfalt bei der Durchführung des neuen Verfahrens erforderlich. - 65 Daß das neue Verfahren nicht nur im Tief-, sondern auch im Hochbau angewandt werden kann, sei der Vollständigkeit halber erwähnt.

Beispiel

Ein Feststoffgemisch, bestehend aus

5.25 kg Polymethylmethacrylat in Pulverform. enthaltend 4% Benzoylperoxyd.

8,80 kg hydrophobierter Kreide und

71.00 kg. Flußsand mit einem Korndurchmesser bis zu 3 nim,

8,60 kg Methylmethacrylat, enthultend 3% Dimethyl-p-toluidin.

0,20 kg Glykoldimethacrylat,

1,75 kg chloriertem Naphthalin und

0,90 kg Trichlorathylphosphat.

vermischt. Der hierbei erhaltene leichtfließende Kunststoffmörtel wird auf eine Betonfläche von 7.50 m² gegossen, mit einem Holzbrett ausgegossen und mit 3,50 kg Flußsand (Korndurchmesser 2 bis 3 mm) überstreut. Der auf diese Weise hergestellte Bezug härtet bei +25 C nuch etwa 30 Minuten und bei 15 C in etwa 60 Minuten.

Patentansprüche:

- 1. Verfahren zur Herstellung und Ausbesserung von Fahrbahndecken von Straßen, Flugplatz-Rollbahnen u. dgl. aus im wesentlichen körnigen Gesteinsmengen, wie Splitt, Kies, Sand u. ä., durch Vermischen der genannten Straßenbaumaterialien mit Methacrylsäuremethylester. Auftragen dieses Gemisches auf den Straffenuntergrund bzw. auf die auszubessernde Stelle und Erhärten der Masse durch Polymerisation des Monomeren unter Einfluß eines bei normaler Temperatur wirksamen Beschleunigers bzw. Beschleunigersystems, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gesteinsmaterial ein in Methacrylsäuremethylester quellbares oder lösliches Polymerisat, inshesondere Polymethylmethacrylat, in feinverteilter Form zugesetzt und die Masse verarbeitet wird, ehe die Polymerisatteilehen vom Monomeren homogen durchgequollen oder in diesem aufgelöst sind.
- 2. Verfahren nach dem Anspruch I. dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Methylmethacrylat zu Polymerisat zwischen 5:1 und
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2. dadurch gekennzeichnet, daß der zu erhärtenden Masse ein in Wasser schwer- bis unlösliches mineralisches, pulverförmiges Produkt, wie Kreide, Gips oder Kaolin, zugesetzt wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3. dadurch gekennzeichnet, daß solche pulverförmigen Zusatzstoffe verwendet werden, die in an sich bekannter Weise. z. B. durch Aufbringen eines Steurats, hydrophobiert worden sind.
- 5. Verfahren nuch den Ansprüchen 1 bis 4. dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an pulverförmigem, vornehmlich hydrophobiertem Zusatzstoff 1 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der zu verfestigenden Masse, aus-
- 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5. dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines solchen Monomeren erfolgt. das polare Gruppen aufweist.

BEST AVAILABLE COP

7. Versahren nach Anspruch 6. dadurch gekennzeichnet, daß dem moinomeren Methacrylsäuremethylester Acryl- bzw. Methacrylsäure oder/und ein Amid dieser Säuren oder/und Glykolmonoacrylat bzw. -methacrylat zugesetzt wird bzw. werden oder daß ein zum Teil aus den genannten Monomeren aufgebautes Mischpolymerisat neben oder an Stelle von Polymethylmethacrylat Verwendung findet.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, 10
dadurch gekennzeichnet, daß das durch Polymerisation des Monomeren entstehende Polymethylmethacrylat bzw. das zum überwiegenden Teil aus Methylmethacrylat aufgebaute Mischpolymerisat in an sich bekannter Weise durch Mitverwendung 15 8. Folge, 1959, S. 209. geringer Mengen einer monomeren Verbindung mit mindestens zwei Kohlenstoffdoppelbindungen In Betracht gemit Molekül vernetzt wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8. dadurch gekennzeichnet, daß der zu verfestigenden Masse ein Weichmacher in Mengen von z. B. 0,5 bis 2,5%, bezogen auf die Gesamtmasse, zugesetzt wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in die zu verfestigende Masse ein chlorhaltiges Wachs, z.B. in Mengen von 0,1 bis 2,5%, eingebracht wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Auslegeschrift Nr. 1061689;
Deutsches Jahrbuch der plastischen Massen«.
Folge, 1959, S. 209.

In Betracht gezogene ältere Patente: Deutsches Patent Nr. 1 227 376.